

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – CCA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**FRAÇÕES DE COBRE E ZINCO EM SOLO DE POMARES DE
MACIEIRA NO PLANALTO SERRANO DE SANTA CATARINA**

MARCEL PIRES DE MORAES

**Florianópolis
2013**

FRAÇÕES DE COBRE E ZINCO EM SOLO DE POMARES DE MACIEIRA NO PLANALTO SERRANO DE SANTA CATARINA

MARCEL PIRES DE MORAES

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jucinei José Comin

Trabalho de Conclusão de
Curso (TCC) apresentado à
Universidade Federal de
Santa Catarina, como
requisito parcial para
obtenção do título de
Engenheiro Agrônomo.

Florianópolis

2013

FRAÇÕES DE COBRE E ZINCO EM SOLO DE POMARES DE MACIEIRA NO PLANALTO SERRANO DE SANTA CATARINA

Trabalho de Conclusão de
Curso (TCC) submetido à
avaliação da Comissão
Examinadora para obtenção
do título de Engenheiro
Agrônomo

Comissão Examinadora

Prof. Dr: Jucinei José Comin/ UFSC - Orientador

Prof. Dr Paulo Emílio Lovato/UFSC

Eng. Agr. M. Sc. Djalma Eugênio Schmitt

Florianópolis

2013

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e à graduação em Agronomia pela oportunidade da formação.

Ao Departamento de Engenharia Rural (ENR), por toda a estrutura cedida e pela disponibilidade do espaço físico do Laboratório de Análises de Solo, Água e Tecido Vegetal.

Aos Professores e amigos Jucinei José Comin e Gustavo Brunetto pela orientação, conselhos, incentivo, confiança depositada e, sobretudo, pelos exemplos de dedicação, ética e esforço na condução da pesquisa.

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) por disponibilizar o espaço físico para a realização de parte do trabalho.

Aos colegas de Laboratório pelas risadas, auxílio, amizade e aprendizado que adquirimos juntos durante a graduação.

Aos grandes amigos Bruno, Vítor, Vinicius, Rafael, Douglas, Fabrício, Janaína, Joana, Célio, Mariane e Josiane pelos bons momentos.

Aos amigos do Istepôs Futebol Americano pela amizade e ensinamentos proporcionados ao longo dessa jornada.

Aos meus tios e primos que apesar da distância sempre me apoiaram.

À minha namorada e, acima de tudo, amiga Karin pela compreensão, conselhos e incentivo. Todo o carinho, apoio e momentos felizes ao seu lado deram a esse processo um significado maior.

Aos meus irmãos Marcos e Maraísa pela amizade, exemplos, momentos de reflexão e, sobretudo, por me apoiarem incondicionalmente nas minhas escolhas, vocês foram essenciais na minha formação pessoal e profissional. Muito Obrigado!

Aos meus pais Marco Antônio e Heliete pela educação, conselhos e todo o apoio dado nesta etapa importante da minha vida.

Aos meus avós Inézia e João (em memória), vocês foram os meus grandes incentivadores e o orgulho vindo de vocês sempre foi minha maior inspiração. Obrigado pelos bons exemplos e ensinamentos.

E, por fim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O estado de Santa Catarina (SC) possui a maior área cultivada com a macieira do Brasil. Anualmente doenças fungicas incidem nas folhas e para o controle são aplicados fungicidas a base de cobre (Cu) e zinco (Zn). O presente trabalho objetivou avaliar o acúmulo de frações de Cu e Zn em solos de pomares de macieira. Em Urubici (SC), foram coletadas amostras estratificadas de solo em dois pomares com 8 e 18 anos de idade, e em uma área de campo nativo. Analisou-se as características físicas, químicas e foi realizado o fracionamento químico de Cu e Zn. As frações de cobre e zinco foram acumuladas principalmente na camada superficial do solo, especialmente no pomar com 18 anos de cultivo e na camada 0-2,5 cm. A maior parte do cobre foi encontrada na fração ligada à matéria orgânica e residual, o que indica a importância da manutenção da matéria orgânica no solo. O zinco apresentou seus teores mais altos ligados à fração residual e mineral, o que indica baixa mobilidade, no entanto, ocorreu acúmulo nas frações lábeis, indicando potencial de toxidez para as plantas.

Palavras chaves: *Malus domestica*, fracionamento químico de Cu e Zn contaminação ambiental.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	7
2.1.Local do estudo	7
2.2.Coleta do solo.....	8
2.3.Caracterização química e física	8
2.4.Fracionamento químico de cobre e zinco nos solos	9
2.5.Análise estatística	9
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
3.1.Frações de Cu no solo	10
3.2.Frações de Zn no solo	15
4. CONCLUSÃO.....	19
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICASANEXOS	20
6. ANEXOS.....	24

1. INTRODUÇÃO

O estado de Santa Catarina atualmente é o maior produtor de maçã do Brasil com 48% da produção nacional (IBGE 2010). Por causa, do alto índice pluviométrico, característico das regiões produtoras, é comum a incidência de doenças fúngicas foliares, que em estágio severo podem reduzir a produção de frutos. Assim, torna-se necessário a aplicação de fungicidas que possuem Cu em sua composição, como a Calda Bordalesa ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CuSO}_4$) e Zn, como o princípio ativo Mancozeb ($(\text{C}_4\text{H}_6\text{MnN}_2\text{S}_4)_x(\text{Zn})$).

As aplicações unidirecionais, lavagem dos elementos-traço da superfície das folhas pela água da precipitação e deposição de folhas senescentes ou ramos podados contendo os elementos-traço originados dos fungicidas, podem incrementar o teor de Cu e Zn no solo. Principalmente, nas camadas mais superficiais do solo, por causa da baixa mobilidade, porque, em especial, o Cu é complexado na matéria orgânica ou é sorvido a grupos funcionais de superfície de partículas reativas inorgânicas (Toselli et al., 2009; Fernández-Calviño et al., 2012). Isso pode levar ao acúmulo de Cu e Zn, pois após a saturação dos principais sítios de ligação do solo pode ocorrer a migração destes elementos para as camadas inferiores ao longo dos anos, (Toselli et al., 2009; Fernández-Calviño et al., 2010; Casali et al., 2008; Nogueirol et al., 2010), as frações mais lábeis podem potencializar a toxidez para os pomares, com efeitos adversos sobre a produtividade e a qualidade das plantas e dos frutos (Nagajyoti et al., 2010; Zhou et al., 2011) e, até mesmo, a contaminação de mananciais hídricos superficiais e/ou subterrâneos (Fernández-Calviño et al., 2012).

Os teores de Cu e Zn no solo podem ser medidos por diversos métodos isolados de análise química. Porém, para obter a distribuição das formas em que estão os elementos-traço e avaliar qual a fração em que se encontram, usa-se o fracionamento químico de Cu e Zn. Diferentes extratores químicos são usados sequencialmente, removendo os elementos das frações mais disponíveis até as mais estáveis (Tessier et al., 1979). Desta forma, a totalidade do Cu e Zn existente no solo é separada em frações sendo elas, biodisponível (solúvel em água e trocável), com potencial para a biodisponibilidade (ligadas a minerais e matéria orgânica) e não disponível ou residual (estrutura dos minerais).

Através desta técnica tem-se verificado o aumento nos teores de Cu e Zn em diferentes frações, especialmente na mineral e orgânica (Brunetto et al., 2013), em regiões vitivinícolas do sul do Brasil. Porém, são poucos ou inexistentes os estudos a respeito do acúmulo de Cu e Zn em solos sob cultivo de macieira. O presente trabalho objetivou avaliar o acúmulo e migração de frações de Cu e Zn em solos de pomares de macieira no planalto serrano catarinense.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local do estudo

Os solos de dois pomares comerciais e de campo nativo utilizados neste estudo foram coletados em Urubici, região do planalto serrano do Estado de Santa Catarina, Sul do Brasil (Longitude 49°35'30"W, Latitude 28°0'5"S). O clima da região é mesotérmico úmido de verões brandos, Cfb (classificação de Köppen), com precipitação média anual de 1.360 a 1.600 mm e a temperatura média 15,4°C, podendo ocorrer ao longo do ano, 20 a 29 geadas (Pandolfo et al., 2002).

O pomar 1 foi implantado em 2003 com densidade de plantio de 4444 plantas ha⁻¹ (4,5 m entre linhas e 0,5 m entre plantas) e o pomar 2 foi implantado em 1993, na densidade de plantio de 1482 plantas hectare (4,5 m entre linhas e 1,5 m entre plantas). Os pomares possuíam duas variedades comerciais, Gala e Fuji com 70% e 30% das plantas respectivamente, e foram conduzidos em sistema de plantio com líder central. As plantas do pomar 1 foram enxertadas sobre o porta-enxerto Marubakaido, com filtro de 20 cm de M9 e o pomar 2 as plantas foram enxertadas sobre porta enxerto Marubakaido sem filtro.

Antes da implantação dos pomares foi aplicado calcário em dose suficiente para elevar o pH em água até 6.0. O calcário foi aplicado em superfície e incorporado ao solo por aração e gradagem em uma profundidade de, aproximadamente, 20 cm. As adubações de plantio e de manutenção foram realizadas conforme recomendação técnica (CQFS-RS/SC, 2004), na qual foram utilizados somente com fertilizantes minerais aplicados em superfície e sem

incorporação. Anualmente o controle de plantas espontâneas nas linhas de plantio foi realizado com o uso do herbicida (ingrediente ativo glifosato), enquanto nas entrelinhas a vegetação é roçada a cada 90 dias. As plantas espontâneas que predominavam nos pomares foram trevo branco (*Trifolium repens*), trevo vermelho (*Trifolium pratenses*), grama-forquilha (*Paspalum notatum*) e língua de vaca (*Chaptalia nutans*). O campo nativo utilizado como referencial era de uma área adjacente aos pomares, a vegetação natural composta principalmente por pastagens como *Paspalum notatum* e *Desmodium sp.* Todos os solos utilizados neste estudo foram classificados como Cambissolo húmico (EMBRAPA, 2006).

2.2. Coleta do solo

Em outubro de 2011, 8 anos após a implantação do pomar 1 e 18 anos depois da instalação do pomar 2 foram abertas seis trincheiras em cada um dos pomares, com dimensões de 0,3 x 0,5 x 0,5 m, em pontos aleatórios próximos das linhas de plantio. No campo nativo, onde os resultados obtidos foram usados como referência, foram abertas seis trincheiras em pontos aleatórios. Em cada uma das trincheiras foram coletadas amostras nas camadas 0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-15; 15-20 e 20-40 cm. O solo foi seco em estufa com circulação forçada de ar com temperatura de 45°C. Em seguida, o solo foi moído em gral de porcelana, passado em peneira com malha de 2 mm e reservado para as análises.

2.3. Caracterização química e física

Nas amostras de solo determinou-se a distribuição granulométrica dos constituintes do solo pelo método da pipeta (Embrapa, 1997) (Anexo1). A determinação do carbono orgânico do solo foi realizada pelo método Walkley-Black (EMBRAPA, 1997) e matéria orgânica do solo (MOS) foi calculada multiplicando o teor de carbono por 1,724 (TEDESCO et al., 1995). A análise de pH em água do solo foi realizada usando a suspensão solo:água na proporção 1:1 v/v, determinada após 30 minutos de equilíbrio. Após a análise de pH foi adicionado uma solução SMP à pH 7,5. Os teores de fósforo (P) disponível e potássio (K) trocáveis foram extraídos com a solução Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e determinado em espectrofotômetro e fotômetro de

chamas, respectivamente. Os teores trocáveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} foram extraídos com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo Ca e Mg determinados através de espectrometria de absorção atômica (EAA) e Al através de titulação com NaOH. A capacidade de troca de cátions efetiva ($\text{CTC}_{\text{efetiva}}$) foi calculada pela soma dos cátions trocáveis de $\text{Al}_t + \text{Ca}_t + \text{Mg}_t + \text{K}$. A capacidade de troca de cátions a pH 7,0 ($\text{CTC}_{\text{pH7,0}}$) foi calculada pela soma das bases trocáveis ($\text{Ca}_t + \text{Mg}_t + \text{K}_t$) mais H+Al estimado usando a equação proposta por Kaminski et al. (2001) e adotada pela CQFS-RS/SC (2004). Os resultados obtidos são mostrados no Anexo 1.

2.4. Fracionamento químico de cobre e zinco nos solos

O fracionamento químico de Cu e Zn foi realizado nas camadas de 0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-15; 15-20 e 20-40 cm, conforme adaptação da metodologia proposta por Tessier et al. (1979). Em triplicata, amostras de 1g de solo foram transferidas para tubos de polipropileno tipo falcon de 50 mL de capacidade no qual foi aplicado em sequência os seguintes extratores: 1) Fração solúvel (Cu_{Sol} e Zn_{Sol}) - 8 mL de água Mill-Q; 2) Fração trocável (Cu_T e Zn_T) - 8 mL da solução de $\text{MgCl}_2 \text{ } 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7.0; 3) Fração ligada aos argilominerais (Cu_{Min} e Zn_{Min}) - 20 mL da solução de $\text{NH}_2\text{OHHCl } 0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{CH}_3\text{COOH } 25 \text{ \% (v/v)}$ a pH 2,0; 4) Fração ligada a matéria orgânica (Cu_{Org} e Zn_{Org}) - 3 mL da solução de $\text{HNO}_3 \text{ } 0,02 \text{ mol L}^{-1} + 8 \text{ mL de H}_2\text{O}_2$ a 30% ajustado a pH 2,0 com HNO_3 ; 5) Fração residual (Cu_R e Zn_R)- método USEPA 3050 B. O Cu e Zn pseudototal (Cu_{Total} e Zn_{Total}) foram analisados nos mesmos moldes da fração residual, porém com solo não fracionado. Após cada extração as amostras foram centrifugadas a 4000 RPM durante 30 min e uma alíquota do sobrenadante foi filtrada e reservada para determinação dos teores de Cu e Zn. A determinação dos teores de Cu_{Sol} e Zn_{Sol} foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) e todas as demais em Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).

2.5. Análise estatística

O resultado das frações de Cu e Zn foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando os efeitos foram significativos entre as camadas de

uma mesma área, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha= 5\%$). As diferenças entre áreas foram avaliadas através dos contrastes ortogonais: campo nativo vs pomares e pomar 1 vs pomar 2 dentro de cada camada de solo amostrada. A análise de variância foi realizada e a diferença dos contrastes propostos foi testada a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste F. Todos os testes estatísticos foram realizados com o uso do software SAS 9.1.3 (SAS, 2003).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Frações de Cu no solo

A análise de contraste mostrou que, de forma geral, em todas as camadas, ocorreu um aumento dos teores de Cu em todas as formas no pomar 1 (8 anos) e no pomar 2 (18 anos), em relação ao solo de campo nativo, exceto na fração Cu_T (**Tabela 1**). Já na comparação entre os pomares nas camadas de 0-2,5 e 20-40 cm foi observada a diferença ($P<0,1\%$) em todas as frações, o que demonstra o incremento dos teores e a migração de Cu no perfil do solo no pomar 2, com 10 anos a mais de cultivo que o pomar 1. O contraste ortogonal demonstrou ainda que o incremento nos teores de Cu no pomar 2 em relação ao pomar 1 e dos dois pomares em relação ao campo nativo se repetiu em todas as frações das outras quatro camadas. A exceção foi o Cu_T e Cu_{Total} da camada 2,5-5 cm, o Cu_{Sol} da camada 5-10, o Cu_{Sol} e Cu_{Total} das camadas 10-15 e 15-20 cm.

O teor de Cu_{Sol} , Cu_{Min} , Cu_{Org} , Cu_R , Cu na soma das frações (Cu_{Soma}) e Cu_{Total} foi maior na camada de 0-2,5 cm do solo de campo nativo, com um decréscimo nos teores nas camadas inferiores. Mas, por outro lado, os teores de Cu_T foram similares em todas as camadas (Tabela 2). No pomar 1, os maiores teores de Cu em todas as frações foram observados na camada de 0-2,5 m. Também se observa, em comparação com o solo do campo nativo, maiores teores das frações Cu_{Sol} , Cu_{Min} , Cu_{Org} , Cu_R , Cu_{Soma} e Cu_{Total} em todas as camadas, enquanto o Cu_T apresentou incremento apenas nas camadas de 0-2,5 e 2,5-5 cm. De maneira similar, o pomar 2, com o maior histórico de aplicação de fungicidas, apresentou os maiores teores de Cu em todas as frações na camada

de 0-2,5 cm e apresentou maiores teores de Cu em todas as frações em todas as camadas em comparação aos teores naturais dos solos da região. Os teores nas frações Cu_{Min} , Cu_{Org} , Cu_R e Cu_{Soma} foram maiores nas seis camadas do pomar 2 em relação ao pomar 1. Na fração Cu_{Sol} , o pomar 2 obteve um teor maior nas camadas 0-2,5 e 2,5-5 cm e o Cu_T apresentou maior acúmulo a partir da camada de 5 cm até a camada de 40 cm.

Tabela 1. Contrastes ortogonais entre as frações de Cu e Zn em camadas de solo de pomares de macieira, pomar 1 (8 anos) e pomar 2 (18 anos), cultivados em um Cambissolo húmico, no município de Urubici (SC).

Contrastes	Solúvel	Trocável	Mineral	Orgânica	Residual	Soma	Total
Cobre $mg\ kg^{-1}$							
Campo Nativo vs Pomar 1 e 2	***	ns	***	***	***	***	***
Pomar 1 vs Pomar 2	***	ns	***	***	***	***	*
Camada 0-2,5 Pomar 1 vs Pomar 2	***	***	***	***	***	***	***
Camada 2,5-5 Pomar 1 vs Pomar 2	***	ns	***	***	***	***	ns
Camada 5-10 Pomar 1 vs Pomar 2	ns	***	***	***	***	***	***
Camada 10-15 Pomar 1 vs Pomar 2	ns	***	***	***	***	***	ns
Camada 15-20 Pomar 1 vs Pomar 2	ns	***	***	***	**	***	ns
Camada 20-40 Pomar 1 vs Pomar 2	***	***	***	***	*	***	***

* Significativo a 5%, ** significativo a 1%, *** significativo a 0,1%, ns = não significativo.

No solo de campo nativo, em todas as camadas, o Cu_R foi a fração que obteve a maior porcentagem, seguido por Cu_T e o Cu_{Org} , estes últimos com teores bem menores que o Cu_R (Figura 1). Por outro lado, no pomar 1 observa-se uma distribuição maior das porcentagens das frações, ainda com a maior porcentagem para o Cu_R . No entanto, as porcentagens de Cu_{Min} e Cu_{Org} apresentaram um aumento e é possível notar uma tendência de mudança na porcentagem de frações devido ao aumento nos teores. Isso fica evidente no pomar 2, com a distribuição das frações de forma mais uniforme, sendo que nas camadas 0-2,5 e 2,5-5 cm a maior porcentagem é encontrada para o Cu_{Org} .

Tabela 2. Frações de cobre em seis camadas de um campo nativo e de dois pomares de macieira, pomar 1 (8 anos) e pomar 2 (18 anos), cultivados em um Cambissolo húmico, no município de Urubici (SC).

Camadas	Solúvel	Trocável	Mineral	Orgânica	Residual	Soma	Total
(cm)	----- Cobre mg kg ⁻¹ -----						
Campo Nativo							
0-2,5	0,17 a ⁽¹⁾	0,65 ab	0,56 a	0,56 a	7,14 a	9,07 a	12,70 a
2,5-5	0,11 b	0,61 b	0,54 a	0,50 ab	5,24 b	7,00 b	10,59 a
5-10	0,11 b	0,70 a	0,39 b	0,42 abc	3,85 bc	5,48 bc	7,93 b
10-15	0,07 c	0,63 b	0,35 b	0,41 bc	3,36 cd	4,82 cd	7,99 b
15-20	0,07 c	0,65 ab	0,27 c	0,31 cd	2,50 cd	3,79 de	7,28 b
20-40	0,05 c	0,63 b	0,14 d	0,18 d	2,23 d	3,23 d	6,99 b
Pomar 1							
0-2,5	0,50 a	1,98 a	11,89 a	18,43 a	21,64 a	54,44 a	86,04 a
2,5-5	0,27 b	0,92 b	3,54 b	4,80 b	17,30 b	26,83 b	71,01 b
5-10	0,26 b	0,60 c	2,66 c	3,39 c	13,01 c	19,93 c	58,24 c
10-15	0,25 bc	0,42 cd	2,46 cd	2,19 d	9,72 d	15,05 d	51,56 d
15-20	0,22 c	0,26 de	2,07 de	1,81 d	7,64 d	12,01 de	43,22 e
20-40	0,15 d	0,09 e	1,79 e	1,47 d	7,13 d	10,62 e	28,67 f
Pomar 2							
0-2,5	0,70 a	1,15 a	19,13 a	50,13 a	35,39 a	106,50 a	120,16 a
2,5-5	0,39 b	0,97 b	12,55 b	23,92 b	24,70 b	62,52 b	78,02 b
5-10	0,28 c	0,93 b	11,82 bc	15,28 c	18,63 c	46,93 c	68,71 c
10-15	0,24 c	0,70 c	10,99 c	13,99 c	18,96 c	44,87 c	55,04 d
15-20	0,24 c	0,68 c	8,64 d	13,92 c	12,14 d	35,61 d	40,50 e
20-40	0,23 c	0,66 c	6,59 e	5,84 d	5,53 e	18,85 e	22,52 f

⁽¹⁾Os valores médios seguidos pela mesma letra minúscula na coluna dentro de cada tratamento não diferem pelo teste de Tukey (p < 0.05).

Isso pode ser explicado pelos teores de matéria orgânica presentes nas camadas superficiais (Casali et al., 2008), porém a fração Cu_R possui valores bem próximos ao Cu_{Org}. Nas camadas de 5-10; 10-15 e 15-20 cm a distribuição das frações em relação ao Cu_{Soma} foi muito semelhante, predominando as formas do Cu_R e Cu_{Org}. Já na camada de 20-40, a maior porcentagem foi encontrada na

fração Cu_{Min} , resultado que pode ser atribuído ao maior teor de argila presente nesta camada em relação às outras (Anexo 1).

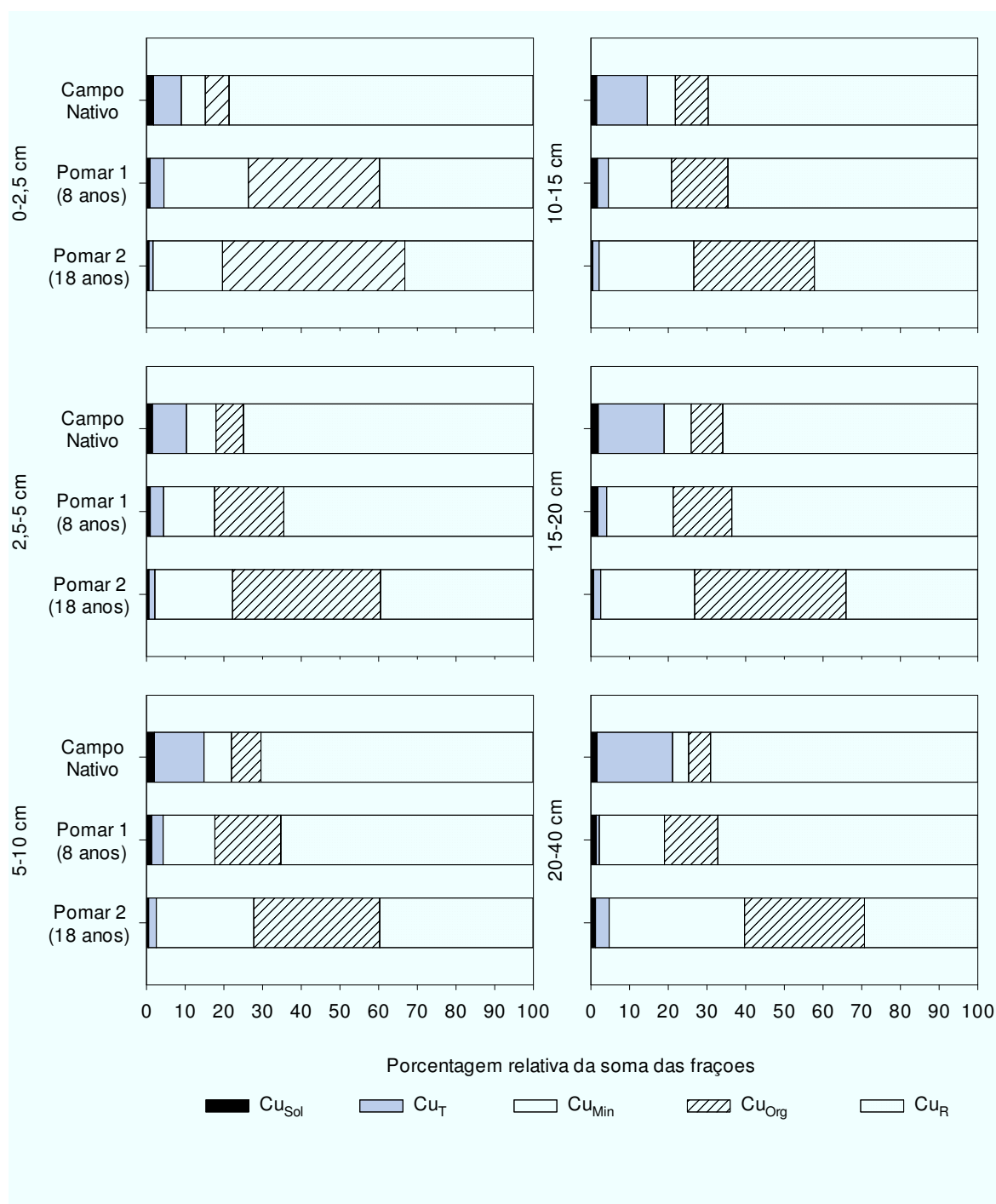


Figura 1. Porcentagem relativa de cada fração de cobre (Cu) obtida na extração sequencial em relação ao somatório da quantidade extraída, em seis camadas no solo de dois pomares com diferentes históricos de aplicação de fungicidas e em uma área de campo nativo.

O teor de Cu apresentou uma tendência de ser encontrado em maior concentração nas camadas superficiais e no pomar 2, mais precisamente nas frações Cu_{Org} e Cu_{R} , provavelmente devido ao não revolvimento do solo e também ao longo histórico de aplicação de fungicidas e caldas que a área foi submetida. Com a alta reatividade que o Cu possui com os grupos funcionais contendo S e N, além dos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica do solo, devido a configuração eletrônica $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$, (Croué et al., 2002), o Cu acaba sendo complexado nessas camadas superficiais (Toribio & Romanya, 2006; Quenea et al., 2009). O teor de Cu_{Org} encontrado na camada de 0-2,5 cm corrobora com teores encontrados em outros estudos (Pietrzak and McPhail, 2004; Nóvoa-Muñoz et al., 2007; Fernández-Calviño et al., 2009), que oscilam entre de 40 até 400 mg kg^{-1} . No entanto, convém ressaltar que além do aumento nos teores de Cu_{Org} nas camadas dos solos dos dois pomares, ocorreu o acúmulo também nas frações Cu_{Min} nos dois pomares, ficando mais evidente este acúmulo no pomar 2, o que indica a saturação dos grupos funcionais da matéria orgânica (Besnard et al., 2001; Croué et al., 2002), estimulando o seu acúmulo em outras frações.

A maior parte do Cu acumulado nas três áreas estava na fração residual, que é uma fração mais estável ou não disponível (Tessier et al., 1979). A capacidade de inativar o Cu na fração residual, quando em camadas superficiais do solo, pode ser atribuída à maior presença de carbono orgânico recalcitrante e quando nas camadas mais profundas, como na camada de 20-40 do solo do pomar 1, ao teor de argila e silte (Anexo 1), mas também a materiais inorgânicos amorfos e argilominerais, bem como ao tempo de reação (Tessier et al., 1979; Fernández-Calviño et al., 2009).

O Cu_{Sol} encontrado no solo dos pomares foi maior que o encontrado no solo de campo nativo, assim como o Cu_{T} encontrado nas camadas superiores do pomar 2. Isso leva a crer que as aplicações de fungicidas cúpricos provocaram o acúmulo em diferentes frações, inclusive nas frações Cu_{T} e Cu_{Sol} , que são consideradas móveis e disponíveis (Tessier et al., 1979).

3.2. Frações de Zn no solo

O contraste ortogonal evidencia que os teores de Zn em todas as frações aumentaram nos pomares 1 e 2 em relação ao campo nativo, quando se trata da análise de todas as camadas (Tabela 3). Entre os pomares, na camada 0-2,5 cm, as frações Zn_{Sol} , Zn_T , Zn_{Min} , Zn_{Org} , Zn_{Soma} e Zn_{Total} foram maiores no pomar 2. Nas camadas 2,5-5, 5-10, e 15-20 cm do pomar 2, que possui maior histórico de aplicações de fungicidas, os teores de Zn foram maiores em todas as frações em relação ao pomar 1. Já nas camadas de 10-15 e 20-40 cm foram observados maiores teores nas frações Zn_T , Zn_{Min} , Zn_{Org} , Zn_R , Zn_{Soma} e Zn_{Total} no Pomar 2.

Tabela 3. Contrastes ortogonais entre as frações de Cu e Zn em camadas de solo de pomares de macieira, pomar 1 (8 anos) e pomar 2 (18 anos), cultivados em um Cambissolo húmico, no município de Urubici (SC).

Contrastes	Solúvel	Trocável	Mineral	Orgânica	Residual	Soma	Total
	Zinco mg kg ⁻¹						
Campo Nativo vs Pomar 1 e 2	***	***	***	***	***	***	***
Pomar 1 vs Pomar 2	***	***	***	***	***	***	***
Camada 0-2,5 Pomar 1 vs Pomar 2	**	***	***	***	ns	***	***
Camada 2,5-5 Pomar 1 vs Pomar 2	*	***	***	***	***	***	***
Camada 5-10 Pomar 1 vs Pomar 2	*	***	***	***	***	***	***
Camada 10-15 Pomar 1 vs Pomar 2	ns	***	***	***	***	***	***
Camada 15-20 Pomar 1 vs Pomar 2	**	***	***	***	***	***	***
Camada 20-40 Pomar 1 vs Pomar 2	ns	***	***	***	**	***	***

* Significativo a 5%, ** significativo a 1%, *** significativo a 0,1%, ns = não significativo.

No solo do campo nativo os teores de Zn_{Sol} , Zn_T , Zn_{Min} , Zn_{Org} , Zn_R , Zn_{Soma} e Zn_{Total} foram maiores na camada de 0-2,5 cm e diminuíram gradativamente nas camadas inferiores até a camada 20-40 cm (Tabela 4), semelhante aos dados de Cu. Por sua vez, o pomar 1, na camada 0-2,5 cm, apresentou os maiores teores em todas as frações. Observou-se também, no pomar 1, um incremento nos teores de Zn_{Min} e Zn_R , Zn_{Soma} e Zn_{Total} em todas as camadas em relação ao solo com campo nativo. Por outro lado, o pomar 2, além de obter o maior acúmulo de todas as frações na camada de 0-2,5, também apresentou teores maiores que os do campo nativo em todas as frações analisadas e em todas as seis camadas. Em relação ao pomar 1, o pomar 2, com 10 anos a mais de histórico de

aplicações de fungicidas, apresentou teores maiores em todas as camadas nas frações Zn_T , Zn_{Min} , Zn_{Org} , Zn_{Soma} e Zn_{Total} .

Tabela 4. Formas de Zinco em seis camadas de um campo nativo e de dois pomares de macieira, pomar 1 (8 anos) e pomar 2 (18 anos), cultivados em um Cambissolo húmico, no município de Urubici (SC).

Camada	Solúvel	Trocável	Mineral	Orgânica	Residual	Soma	Total
(cm)	----- Zinco, mg kg ⁻¹ -----						
Campo Nativo							
0-2,5	0,18 a ⁽¹⁾	3,21 a	9,38 a	1,89 a	16,24 a	30,90 a	39,57 a
2,5-5	0,10 b	1,70 b	5,04 b	1,78 a	12,02 b	20,62 b	24,38 b
5-10	0,08 c	1,51 b	4,03 c	1,26 b	9,35 bc	16,22 c	19,59 c
10-15	0,07 b	1,42 b	3,46 d	1,03 b	8,29 c	14,26 cd	17,97 cd
15-20	0,06 bc	0,73 c	3,01 de	0,43 c	7,08 c	11,39 de	14,53 d
20-40	0,03 c	0,66 d	2,77 e	0,27 c	6,76 c	10,48 e	14,05 d
Pomar 1							
0-2,5	0,16 a	3,56 a	14,65 a	1,83 a	48,55 a	68,74 a	75,70 a
2,5-5	0,12 b	0,57 b	6,63 b	1,42 b	33,40 b	42,14 b	76,25 a
5-10	0,11 b	0,42 c	5,29 c	1,40 b	23,51 c	30,74 c	34,16 b
10-15	0,11 bc	0,39 c	3,47 d	1,22 bc	18,66 cd	23,85 d	30,37 b
15-20	0,08 cd	0,41 c	1,83 e	1,07 c	15,32 d	18,71 d	28,86 bc
20-40	0,08 d	0,13 d	1,41 e	1,00 c	16,22 d	18,82 d	22,82 c
Pomar 2							
0-2,5	0,22 a	12,03 a	41,75 a	4,56 a	49,69 a	108,25 a	155,00 a
2,5-5	0,16 b	6,49 b	29,74 b	4,36 a	45,88 a	86,63 b	100,86 b
5-10	0,15 bc	4,09 c	28,52 bc	3,26 b	43,71 a	79,73 bc	96,99 b
10-15	0,12 bcd	2,79 d	26,94 cd	2,72 b	41,54 a	74,11 c	93,25 b
15-20	0,11 cd	2,13 e	25,42 d	2,63 b	30,70 b	60,98 d	89,28 b
20-40	0,09 d	1,73 f	14,56 e	1,88 c	24,21 b	42,48 e	59,59 c

⁽¹⁾ Os valores médios seguidos pela mesma letra minúscula na coluna dentro de cada tratamento não diferem pelo teste de Tukey (p < 0.05).

O Zn_R foi a fração que apresentou a maior porcentagem em todas as camadas do solo de campo nativo, seguido do Zn_{Min} (Figura 2). Já no Pomar 1, é possível notar uma porcentagem muito alta na fração residual em todas as camadas, o que pode ser justificado pela força de ligação e estabilidade

encontrada na matriz do solo (Fernández-Calviño et al., 2012). E no pomar 2 há um aumento nas frações ligadas a minerais, comportamento observado em todas as camadas, o que pode ser justificado devido à saturação dos sítios disponibilizados pela matriz do solo, junto à afinidade de ligação do Zn com minerais (Brunetto et al., 2013).

O Zn foi encontrado em sua maior parte ligado às frações Zn_{Min} e Zn_R , que são frações estáveis, como relatado por Fernández-Calviño et al. (2012). O Zn migrou no perfil dos solos dos dois pomares, principalmente nas frações Zn_{Min} e Zn_R . Isso pode ser atribuído ao fato que elementos-traço como o Zn migram pelo fluxo de água na massa de solo, por macroporos formados pelas raízes e pela biota do solo, além das fendas naturais do solo (Giroto et al., 2010). Contudo, o Zn ainda pode se ligar a ácidos orgânicos de baixo peso molecular, aumentando a sua mobilidade no perfil do solo (Wang & Mulligan, 2009). Isso pode acontecer devido à formação de complexos de metal com compostos orgânicos de baixo peso molecular, alterando o equilíbrio entre os metais na forma lábil na fase sólida e na solução do solo. Assim, também pode aumentar a liberação de elementos-traço da fase sólida e, por consequência, pode aumentar sua mobilidade no solo (Giroto et al., 2010). Os teores totais de Zn no pomar 2 variaram de 155 mg kg^{-1} na camada 0-2,5 a $89,28 \text{ mg kg}^{-1}$ na camada 15-20 cm, valores semelhantes aos relatados por Fernández-Calviño et al. (2012). Esses teores corroboram com a afirmativa que as aplicações sucessivas de fungicidas à base de Zn provocam o acúmulo do elemento no solo. A fração Zn_T pode incrementar o Zn_{Sol} que, por sua vez, potencializa a toxidez para microrganismos (Ferreira et al., 2012) e às raízes de plantas (Zhou et al., 2011).

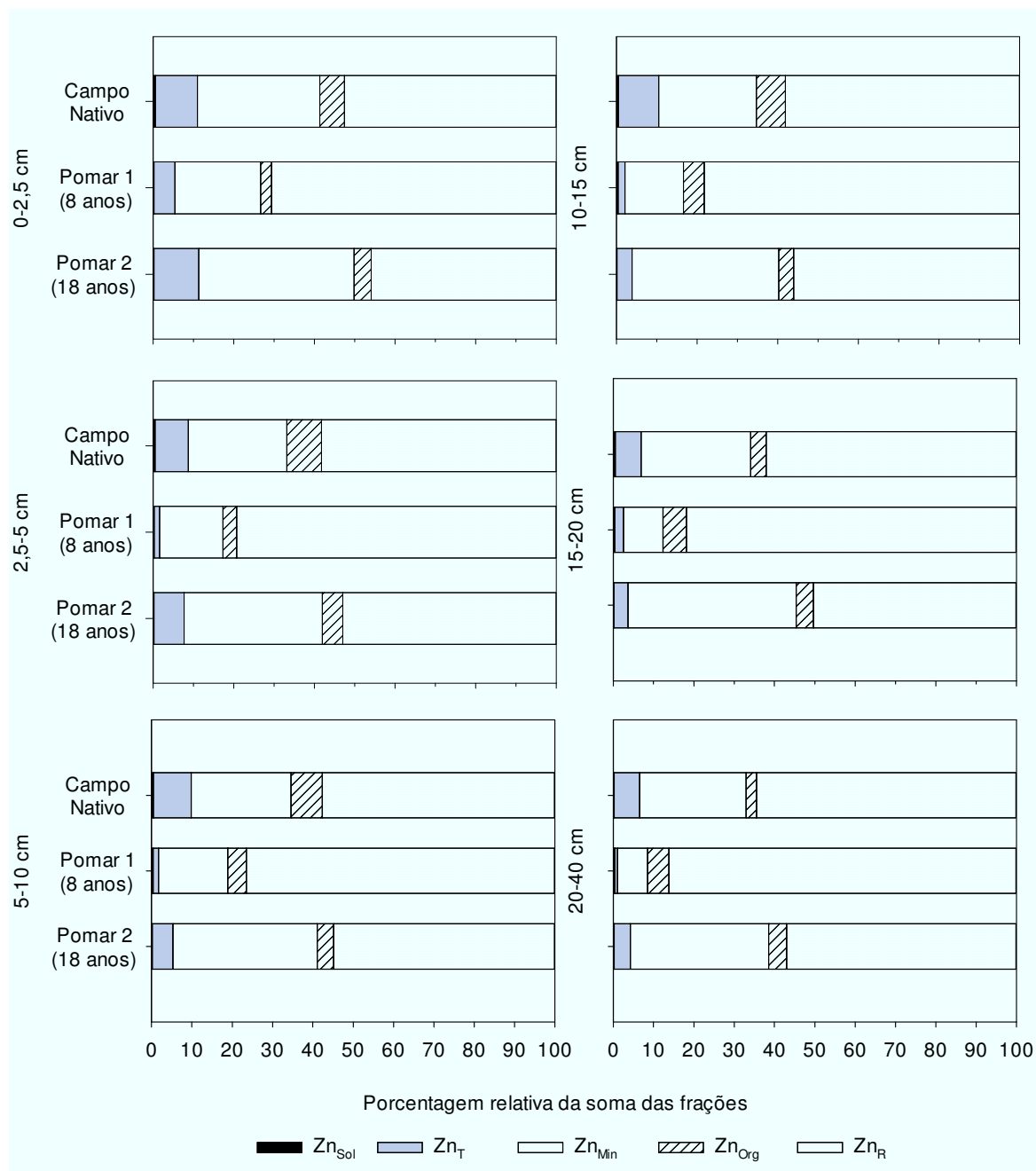


Figura 2. Porcentagem relativa de cada fração de zinco (Zn) obtida na extração sequencial em relação ao somatório da quantidade extraída, em seis camadas no solo de dois pomares com diferentes históricos de aplicação de fungicidas e em uma área de campo nativo.

4. CONCLUSÃO

As frações de cobre e zinco foram acumuladas principalmente na camada superficial do solo, especialmente no pomar com 18 anos de cultivo e na camada 0-2,5 cm. A maior parte do cobre foi encontrada na fração ligada à matéria orgânica e residual, o que indica a importância da manutenção da matéria orgânica no solo. O zinco apresentou seus teores mais altos ligados à fração residual e mineral, o que indica baixa mobilidade. No entanto, ocorreu acúmulo nas frações lábeis, indicando potencial de toxidez para as plantas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BESNARD, E.; CHENU, C.; ROBERT, M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. **Environmental Pollution.**, v.112, n.3, p.329-337, 2001.

BRUNETTO, G.; MIOTTO, A; CERETTA, C. A.; SCHMITT, D. E.; HEINZEN, J.; MORAES, M. P.; CANTON, L.; TIECHER, T.; COMIN, J. J. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. **Archives of Agronomy and Soil Science.**, 2013.

CASALI, C.A.; MOTERLE, D.F.; RHEINHEIMER, D.S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A.L.M.; KAMINSKI, J.; MELO, G.W.B. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.**, v.32, p.1479-1487, 2008

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - RS/SC. Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: Núcleo Regional Sul - **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.**, p.400, 2004.

CROUÉ, J.P.; BENEDETTI, M.F.; VIOLLEAU, D.; LEENHEER, J.A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte river: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science & Technology.**, v.37, n.2, p.328-336. 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**, Rio de Janeiro: Embrapa., p.212,1997,

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**, Rio de Janeiro: Embrapa., ed.2, p.374, 2006.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; DÍAZ-RAVIÑA, M.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula). **Geoderma**., v.153, n.1–2, p.119-129, 2009.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; SOLER-ROVIRA, P.; POLO, A.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; PLAZA, C. Influence of humified organic matter on copper behavior in acid polluted soils. **Environmental Pollution**., v.158, p.3634-3641, 2010.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; PATEIRO-MOURE, M.; NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; GARRIDO-RODRIGUES, B.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Zinc distribution and acid–base mobilisation in vineyard soils and sediments. **Science of the Total Environment**., v.414, p.470–479, 2012.

FERREIRA, P.A.A.; BOMFETI, C.A.; JÚNIOR, R.S.; SOARES, B.L.; SOARES, C.R.F.S.; MOREIRA, F.M.S. Symbiotic efficiency of *Cupriavidus necator* strains tolerant to zinc, cadmium, copper and lead. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**., v.47, p.85-95, 2012.

GIROTTI, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D.R.; SILVA, L.S.; LOURENZI, C.R.; LORENSINI, F.; RENAN VIEIRA, C.B.; SCHMATZ, R. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**., v.34, p.955-965, 2010.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. Disponível em: <http://www.ibge.com.br/> Acesso em: 05 de Novembro de 2013.

NAGAJYOTI, P.C.; LEE, K.D.; SREEKANTH, T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters.**, v.8, p.199-216, 2010.

NOGUEIROL, R.C.N.; ALLEONI, L.R.F.; NACHTIGALL, G.R.; MELO, G.W.B. Sequential extration and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from southern Brazil. **Journal of Hazardous Materials.**, v.181, p.931-937, 2010.

NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; QUEIJEIRO, J.M.G.; BLANCO-WARD, D.; ÁLVAREZ-OLLEROS, C.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A., GARCÍA-RODEJA, E. Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. *Science of The Total Environment.*, v.378, n.1-2, p.23-27, 2007.

PANDOLFO, C.; BRAGA, H. J.; SILVA JR, V. P. da; MASSIGNAM, A. M., PEREIRA, E. S.; THOMÉ, V. M. R.; VALCI, F.V. **Atlas climatológico do Estado de Santa Catarina.** Florianópolis: Epagri, 2002. CD-Rom

PIETRZAK, U.; MCPHAIL, D.C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. **Geoderma.**, v.122, n.2-4, p.151-166, 2004.

QUENEA, K.; LAMY, I.; WINTERTON, P.; BERMOND, A.; DUMAT, C. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water. **Geoderma.**, v. 149, p.217–223, 2009.

SAS Institute Inc®. 2003. SAS Ver. 9.1. 3 SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: UFRGS/FA/DS. **Boletim técnico.**, v.5, ed.2. rev. ampl., p.174, 1995.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-851,1979.

TORIBIO, M.; ROMANYA, J. Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. **Science of the Total Environment**, v.363, p.11 –21, 2006.

TOSELLI, M.; SCHIATTI, P.; ARA, D.; BERTACCHINI, A.; QUARTIERI, M. The accumulation of copper in soils of the Italian region Emilia-Romagna. **Plant Soil Environment**, v.55, n.2, p.74-79. 2009.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1996). **Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf> >

WANG, S.; MULLIGAN, C.N. Effects of three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and pH on the mobilization of arsenic and heavy metals (Cu, Pb, and Zn) from mine tailings. **Environ Geochem Health**, v.34, n.1-8. 2012.

ZHOU, D.M.; WANG, Q.Y.; CANG, L. Free Cu²⁺ Ions, Cu Fractionation and Microbial Parameters in Soils from Apple Orchards Following Long-Term Application of Copper Fungicides. **Pedosphere**, v.21, n.2, p.139–145, 2011.

6. ANEXOS

Anexo 1. Atributos químicos em seis camadas de solo de um campo nativo e de dois pomares de macieira, pomar 1 (8 anos) e pomar 2 (18 anos), cultivados em um Cambissolo húmico, no município de Urubici (SC).

Área	Camada	Areia ⁽¹⁾	Silte	Argila	P _{disponível} ⁽²⁾	K _{trocável} ⁽³⁾	pH-H ₂ O ⁽⁴⁾	SMP ⁽⁴⁾	Al ⁽⁵⁾	Ca ⁽⁵⁾	Mg ⁽⁵⁾	CTC _{pH 7,0} ⁽⁶⁾	CTC _{efetiva} ⁽⁷⁾	MOS ⁽⁸⁾	Sat. Base	Sat. Al
	cm	g kg ⁻¹			mg kg ⁻¹					cmol _c kg ⁻¹				(%)		
Campo Nativo	0–2,5	364	545	91	7,1	585,0	5,00	4,60	0,9	4,6	3,6	31,5	10,2	10,55	30,7	4,90
	2,5–5	334	560	106	3,9	266,0	3,96	4,40	3,2	2,4	2,4	32,9	7,2	7,31	16,7	23,68
	5–10	347	540	113	2,9	138,4	3,91	4,35	5,6	1,4	1,3	32,1	6,0	7,28	9,5	48,71
	10–15	352	537	111	1,9	112,2	3,80	4,15	7,2	0,8	1,0	38,4	5,6	6,98	5,4	62,65
	15–20	345	515	139	1,6	59,2	3,65	4,09	7,4	0,7	0,7	40,6	6,1	4,52	3,8	74,36
	20–40	366	483	151	0,6	49,4	3,74	4,25	8,2	0,5	0,6	33,6	5,7	4,15	3,6	78,58
Pomar 1	0–2,5	565	195	240	35,3	144,1	5,19	5,86	0,2	6,5	8,0	15,1	10,2	5,00	66,1	1,97
	2,5–5	561	182	257	19,7	81,3	6,11	6,44	0,0	6,8	3,1	12,8	10,3	4,71	79,6	0,00
	5–10	555	186	259	21,7	55,6	6,22	6,38	0,0	7,2	3,2	13,4	10,6	3,74	78,8	0,00
	10–15	557	171	272	8,6	37,6	6,41	6,36	0,0	6,0	4,5	13,5	10,7	3,81	78,7	0,00
	15–20	560	168	272	4,8	37,6	6,09	6,30	0,0	6,7	4,6	14,5	11,5	3,25	78,7	0,00
	20–40	595	192	213	1,5	24,2	5,29	5,84	0,2	5,4	3,7	14,4	9,4	1,32	63,5	2,14
Pomar 2	0–2,5	580	211	209	95,6	271,2	5,18	5,50	0,2	6,8	6,5	21,7	14,2	6,35	64,4	1,41
	2,5–5	585	199	216	95,3	115,3	4,93	5,44	0,0	7,7	2,4	18,7	10,5	5,54	55,6	0,00
	5–10	582	210	209	83,1	109,6	5,07	5,62	0,0	13,7	3,2	17,5	10,9	4,11	61,5	0,00
	10–15	587	201	212	83,3	64,8	5,37	5,85	0,0	8,2	3,1	16,7	11,7	2,71	68,8	0,00
	15–20	580	208	213	79,1	63,8	5,51	5,90	0,0	9,0	3,0	17,0	12,3	2,73	71,4	0,00
	20–40	574	185	241	51,8	39,6	5,47	6,06	0,0	6,7	3,4	14,3	10,4	2,96	71,4	0,00

⁽¹⁾ Método da pipeta (EMBRAPA, 1997). ⁽²⁾ P disponível: Extraído por Mehlich 1 (Tedesco et al., 1995); ⁽³⁾ K trocável: Extraído por Mehlich 1 (Tedesco et al., 1995); ⁽⁴⁾ Determinado conforme Tedesco et al. (1995); ⁽⁶⁾ Ca, Mg, Al trocáveis: Extraído por KCl 1 mol L⁻¹ (Tedesco et al., 1995); ⁽⁷⁾ CTC_{pH 7,0} = H + Al + (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺); ⁽⁸⁾ CTC_{efetiva} = Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + Na⁺ + Al³⁺; ⁽²⁾ Determinado conforme Embrapa (1999);